

# (15) CERTIFICAT D'ADDITION A UN BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 19 décembre 1969, à 15 h 43 mn.  
Date de la décision de délivrance ..... 23 août 1971.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 37 du 17-9-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).. A 01 n 9/00//C 07 d 107/00.

(71) Déposant : SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, résidant en France.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

(54) Nouveaux dérivés du bore, leur préparation et les compositions qui les contiennent.

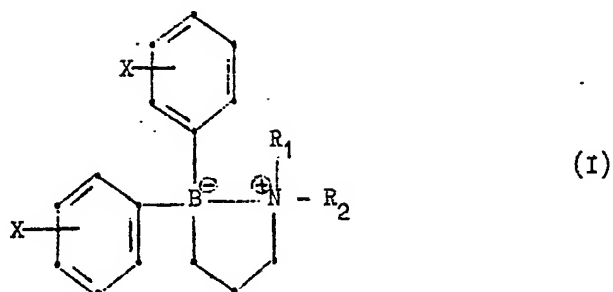
(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

(61) Références du brevet principal : Brevet d'invention n. 69.02292 du 3 février 1969.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Dans le brevet principal ont été décrits de nouveaux dérivés du bore de formule générale :



leur préparation et les compositions qui les contiennent.

5 Dans la formule générale (I),

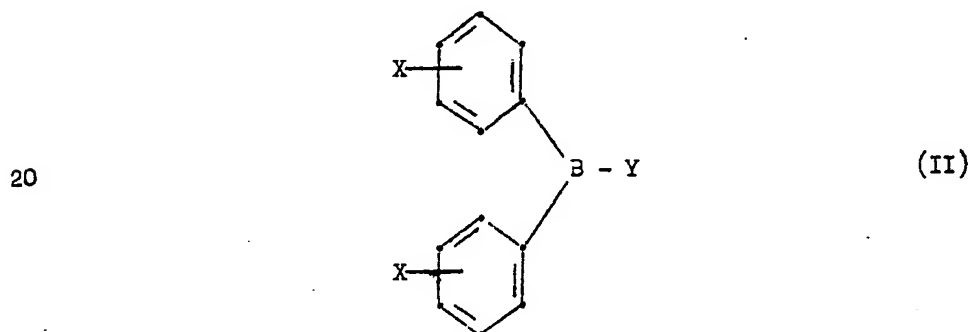
$R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un radical alcoyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou forment avec l'atome d'azote adjacent un hétéro-

10 cycle à 5 ou 6 chaînons contenant éventuellement un second hétéroatome choisi pyrrolidino, pipéridino, morpholino ou alcoyl-4 pipérazinyl ;

X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alcoyle, alcoyl-oxy ou alcoylthio contenant 1 à 4 atomes de carbone, un radical trifluorométhyle ou un radical diméthylsulfamoyl ;

15 les atomes de carbone du radical triméthylène reliant les atomes d'azote et de bore peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux alcoyles contenant 1 à 4 atomes de carbone.

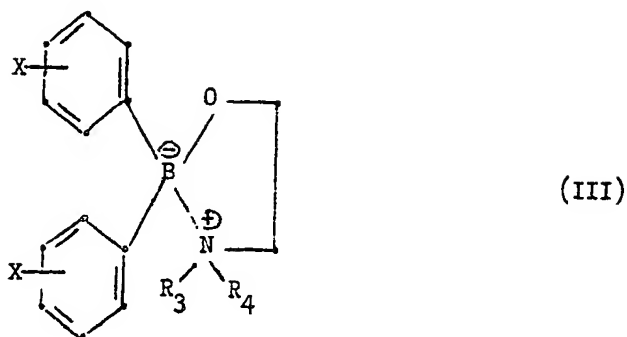
Selon le brevet principal, les nouveaux produits de formule générale (I) peuvent être obtenus par action d'un dérivé du bore de formule générale :



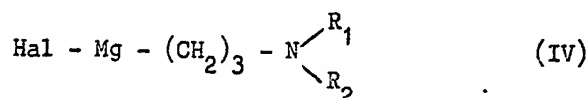
20

dans laquelle X est défini comme précédemment et Y représente un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, un radical alcoyloxy, tel que butyloxy, un radical amino-2 éthoxy ou un radical diméthylamino-2 éthoxy (dans ces

deux derniers cas, le produit de formule générale (II) peut s'écrire sous la forme cyclique :



dans laquelle  $R_3$  et  $R_4$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical méthyle), sur un dérivé magnésien préparé in situ de formule générale :



dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont définis comme précédemment, Hal représente un atome d'halogène, et les atomes de carbone du radical triméthylène peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux alcoyles contenant 1 à 4 atomes de carbone.

La réaction s'effectue dans un solvant organique inerte tel que l'éther éthylique ou le tétrahydrofurane, à une température comprise entre 0°C et la température d'ébullition du mélange réactionnel, et est suivie d'hydrolyse dans les conditions habituelles.

Les produits de formule générale (II) pour lesquels Y représente un radical amino-2 éthoxy ou diméthylamino-2 éthoxy [c'est-à-dire les produits de formule générale (III)] ou un radical alcoyloxyle peuvent être obtenus selon les méthodes décrites par Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann. 649, 111 (1961) ou par R.L. LETSINGER et I. SKOOG, J. Am. Chem. Soc., 77, 2491 (1955).

Les produits de formule générale (II) pour lesquels Y représente un atome d'halogène peuvent être obtenus selon la méthode indiquée par J. SOULIE et P. CADIOT, Bull. Soc. Chim., p. 1981 (1966).

Selon le brevet principal, les produits de formule générale (I) possèdent des propriétés fongicides intéressantes et ils sont particulièrement actifs sur l'oïdium du concombre.

La présente addition concerne l'illustration du brevet principal par de nouveaux exemples.

De plus, il a été trouvé que les produits de formule générale (I) possèdent, outre leurs intéressantes propriétés fongicides, des propriétés insecticides, acaricides et herbicides.

L'activité insecticide se manifeste plus particulièrement par contact, sur les Diptères (*Musca domestica*), les Coléoptères (*Tribolium confusum*) et les Lépidoptères (chenilles de *Plutella maculipennis*) à des doses comprises entre 10 et 100 g de matière active par hectolitre.

L'activité acaricide, associée à une bonne persistance, est intéressante sur les acariens phytophages (*Tetranychus telarius*) à des doses comprises entre 10 et 100 g de matière active par hectolitre. A des doses comprises entre 50 et 200 g de matière active par hectolitre, une activité ovicide importante se manifeste.

L'activité herbicide se manifeste plus particulièrement en pré-émergence sur les graminées (vulpin) à des doses comprises entre 0,5 et 5 kg de matière active à l'hectare.

L'activité fongicide est polyvalente et se manifeste sur l'antracnose du haricot (*Colletotrichum lindemuthianum*), le mildiou de la tomate (*Phytophthora infestans*), le mildiou du tabac (*Peronospora tabaci*), l'oïdium du concombre (*Erysiphe cichoracearum*) et la rouille du blé (*Puccinia glumarum*) à des doses comprises entre 10 et 200 g de matière active par hectolitre.

La présente addition concerne également les compositions insecticides, acaricides et herbicides renfermant comme produit actif au moins un dérivé du bore de formule générale (I) en association avec un ou plusieurs diluants ou adjuvants compatibles avec le ou les produits actifs et convenables pour l'utilisation en agriculture. Dans ces compositions la teneur en produit actif peut être comprise entre 50 et 0,005 %.

Ces compositions, qui peuvent être solides ou liquides, contiennent éventuellement d'autres fongicides, insecticides, acaricides et/ou herbicides compatibles avec les produits de formule générale (I). A titre d'exemples, les insecticides convenables peuvent être les dérivés phosphorés tels que le parathion ou la phosalone ; les fongicides convenables peuvent être des composés organiques tels que le manèbe ou le benomyl ; les herbicides convenables peuvent être des triazines telles que la simazine, des urées telles que le monuron ou des dérivés phénoxyacétiques tels que le 2,4-D.

Les nouveaux dérivés du bore de formule générale (I) sont employés de préférence à raison de 50 à 100 g de matière active par hectolitre d'eau, et généralement, selon les espèces à traiter, le type d'infestation et le degré d'infestation, une quantité comprise entre 500 et 3000 litres par hectare est nécessaire.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent la présente addition.

Exemple 1 -

A une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 3,3 g  
 5 de magnésium et 20 g de (chloro-3 propyl)-1 méthyl-4 pipérazine dans 60 cm<sup>3</sup>  
 de tétrahydrofuranne, on ajoute en 13 minutes et à 60°C une solution de 22,5 g  
 de diphenylchloroboranne dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Le mélange réactionnel  
 est laissé pendant 4 h 30 à une température voisine de 20°C. Le résidu obtenu  
 après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est dissous  
 10 dans 200 cm<sup>3</sup> de chloroforme, puis traité par 200 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à  
 30 % de chlorure d'ammonium. La couche chloroformique est décantée, lavée deux  
 fois par 100 cm<sup>3</sup> d'eau au total, séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis  
 concentrée sous pression réduite (20 mm de mercure). L'huile obtenue (30,7 g)  
 est reprise par 250 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique N et extraite par trois fois  
 15 100 cm<sup>3</sup> d'éther au total. La phase aqueuse est alcalinisée par addition de  
 soude 5 N jusqu'à pH = 10 puis extraite par 3 fois 100 cm<sup>3</sup> de benzène, et  
 séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après concentration sous pression  
 réduite (20 mm de mercure) le résidu est solidifié par trituration dans 50 cm<sup>3</sup>  
 d'oxyde d'isopropyle. Après recristallisation dans 225 cm<sup>3</sup> d'isopropanol, on  
 obtient 6,3 g de diphenyl-1,1 méthyl-8 boro-1 azonia-5 aza-8 spiro [4,5]  
 décane fondant à 176°C.

Exemple 2 -

A une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 3,65 g  
 de magnésium et 18,2 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane dans 30 cm<sup>3</sup> de  
 25 tétrahydrofuranne, on ajoute, en 22 minutes, 23,6 g de bis (fluoro-4 phényl)  
 chloroboranne en solution dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. On maintient le mélange  
 réactionnel au reflux pendant 5 heures puis pendant 16 heures à une température  
 voisine de 20°C. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite  
 (20 mm de mercure) est dissous dans 200 cm<sup>3</sup> de chloroforme. La solution ainsi  
 30 obtenue est traitée par 110 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure  
 d'ammonium. La couche chloroformique décantée est lavée par 2 fois 100 cm<sup>3</sup>  
 d'eau au total, séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après concentration sous  
 pression réduite (20 mm de mercure) et recristallisation du résidu dans 35 cm<sup>3</sup>  
 d'éthanol, on obtient 18,5 g de diméthyl-1,1 bis (fluoro-4 phényl)-2,2 aza-  
 35 borolidine-1,2 fondant à 118°C.

Le bis (fluoro-4 phényl) chloroboranne peut être préparé de la  
 manière suivante :

47 g de bis (fluoro-4 phényl) borinate de butyle et 35,7 g de pentachlorure de phosphore sont chauffés à 100°C, jusqu'à obtention d'une solution. Après évaporation des produits volatils sous pression réduite (20 mm de mercure) à 90°C, l'huile résiduelle est distillée sous pression réduite.

5 On obtient ainsi 39 g de bis (fluoro-4 phényl) chloroboranne distillant à 108°C sous 0,4 mm de mercure.

Le bis (fluoro-4 phényl) borinate de butyle peut être préparé par estérification de 71 g d'acide bis (fluoro-4 phényl) borinique au moyen de 400 cm<sup>3</sup> de butanol en opérant dans 1 litre de toluène et en éliminant

10 l'eau formée par distillation azéotropique. Par distillation sous pression réduite, on obtient 85 g de bis (fluoro-4 phényl) borinate de butyle (P.E.<sub>0,4</sub> = 138°C).

L'acide bis (fluoro-4 phényl) borinique peut être préparé par hydrolyse chlorhydrique de son ester aminoéthylique qui peut être préparé

15 selon le brevet américain 3.117.854.

### Exemple 3 -

A une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 2,5 g de magnésium et 12,4 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane, dans 30 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane, on ajoute en 15 minutes et en refroidissant au moyen d'un

20 bain d'eau, 22 g de bis (chloro-3 phényl) chloroboranne en solution dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Après 16 heures à 25°C environ les solvants sont évaporés sous pression réduite (20 mm de mercure) et le résidu obtenu est dissous dans 200 cm<sup>3</sup> de chloroforme. La solution chloroformique est traitée par 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure d'ammonium, décantée,

25 lavée par trois fois 100 cm<sup>3</sup> d'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après concentration des solvants sous pression réduite (20 mm de mercure) est recristallisé dans 250 cm<sup>3</sup> de propanol.

On obtient ainsi 14,3 g de diméthyl-1,1 bis (chloro-3 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 121°C.

30 Le bis (chloro-3 phényl) chloroboranne peut être préparé de la manière suivante :

71 g de bis (chloro-3 phényl) borinate de butyle et 50 g de pentachlorure de phosphore sont chauffés à 100°C sous agitation jusqu'à obtention d'une solution. Après concentration de la solution sous pression réduite

35 (20 mm de mercure) à 90°C, l'huile résiduelle est distillée. On obtient ainsi 46,5 g de bis (chloro-3 phényl) chloroboranne (P.E.<sub>0,1</sub> = 173 - 179°C).

Le bis (chloro-3 phényl) borinate de butyle peut être préparé par estérification de 68 g d'acide bis (chloro-3 phényl) borinique au moyen de 288 cm<sup>3</sup> de butanol en opérant dans 1140 cm<sup>3</sup> de toluène et en éliminant l'eau formée par distillation azéotropique. Par distillation sous pression réduite  
5 on obtient 71 g de bis (chloro-3 phényl) borinate de butyle (P.E.<sub>0,4</sub> = 167°C).

L'acide bis (chloro-3 phényl) borinique peut être préparé par hydrolyse chlorhydrique de son ester aminoéthylque ou bis (chloro-3 phényl)<sub>2,2</sub> oxazaborolidine-1,3,2 (fondant à 142°C) qui peut être préparé selon la méthode de Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

10 Exemple 4 -

A une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 2,5 g de magnésium et 12,4 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane dans 30 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne, on ajoute en 16 minutes et en refroidissant au moyen d'un bain d'eau, 22 g de bis (chloro-4 phényl) chloroboranne en solution dans  
15 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Après 16 heures à une température voisine de 20°C, les solvants sont évaporés sous pression réduite (20 mm de mercure). Le résidu obtenu est dissous dans 200 cm<sup>3</sup> de chloroforme. La solution chloroformique est traitée par 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure d'ammonium, décantée, lavée 3 fois avec 150 cm<sup>3</sup> d'eau au total puis séchée sur sulfate  
20 de sodium anhydre. Après concentration des solvants sous pression réduite (20 mm de mercure) le résidu obtenu est recristallisé successivement dans 75 cm<sup>3</sup> d'isopropanol puis dans 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol.

On obtient ainsi 10 g de diméthyl-1,1 bis (chloro-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 107°C.

25 47 g de bis (chloro-4 phényl) chloroboranne (P.E.<sub>0,5</sub> = 160-170°C) peuvent être préparés par action de 53 g de pentachlorure de phosphore sur 78 g de bis (chloro-4 phényl) borinate de butyle.

Le bis (chloro-4 phényl) borinate de butyle (P.E.<sub>0,2</sub> = 170°C) peut être préparé selon la méthode décrite par HAWTHORNE, J. Am. Chem. Soc.,  
30 80, 4295 (1958).

Exemple 5 -

A une solution de 50 g de bis (chloro-4 phényl) borinate de butyle dans 270 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne, on ajoute en 40 minutes et à 20°C, 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de diméthylamino-3 propyl magnésium dans le tétra-  
35 hydrofuranne (1,46 mcle/litre). Après 16 heures à une température voisine de 20°C, les solvants sont évaporés sous pression réduite (20 mm de mercure) et le résidu obtenu est dissous dans 300 cm<sup>3</sup> de chloroforme. La solution

chloroformique est ensuite hydrolysée par 163 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique phase organique est décantée, lavée par 150 cm<sup>3</sup> d'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du chloroforme sous pression réduite (20 mm de mercure), le résidu obtenu est recristallisé dans 65 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On obtient ainsi 32 g de diméthyl-1,1 bis (chloro-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 107°C.

Exemple 6 -

A une suspension de 6,9 g de bis (méthoxy-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 dans 40 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute à 15°C et en 8 minutes 10 49 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de diméthylamino-3 propyl magnésium dans le tétrahydrofuranne (1,74 molè/litre). Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 16 heures. La solution jaune obtenue est hydrolysée par 40 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 20 % de chlorure d'ammonium. La couche organique séparée par décantation est lavée deux fois par 30 cm<sup>3</sup> d'eau au total et 15 séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est recristallisé dans 15 cm<sup>3</sup> d'isopropanol. On obtient ainsi 5,3 g de diméthyl-1,1 bis (méthoxy-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 107°C.

La bis (méthoxy-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 (fondant à 20 185°C) peut être préparée selon la méthode décrite par Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111. (1961).

Exemple 7 -

A une suspension de 30 g de bis (méthylthio-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute en 20 minutes 25 une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 7,2 g de magnésium et 36,2 g de chloro-1 diméthylamino-3 propane dans 120 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 16 heures. La solution jaune obtenue est hydrolysée par 150 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 20 % de chlorure d'ammonium. La couche organique est décantée, lavée quatre fois par 30 200 cm<sup>3</sup> d'eau au total, et séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure), le résidu obtenu est solidifié par trituration dans 20 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile, puis recristallisé 2 fois dans 25 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile puis dans 75 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On obtient ainsi 4,5 g de diméthyl-1,1 bis (méthylthio-4 phényl)-2,2 azaboro- 35 lidine-1,2 fondant à 103°C.

La bis (méthylthio-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 (fondant à 192-195°C) peut être préparée selon la méthode décrite par Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

Exemple 8 -

A une suspension de 27,8 g de bis (méthyl-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, on ajoute une solution de réactif de Grignard préparée à partir de 11,6 g de magnésium et 45 g de  
5 chloro-1 diméthylamino-3 propane dans 200 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le mélange réactionnel est chauffé au reflux pendant 16 heures. Après refroidissement, la solution obtenue est hydrolysée par 200 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 10 % de chlorure d'ammonium. La couche organique est décantée, lavée par quatre fois 250 cm<sup>3</sup> d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre.  
10 Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure), le résidu obtenu est solidifié par trituration dans 25 cm<sup>3</sup> de méthanol. Après recristallisation dans 30 cm<sup>3</sup> d'hexane on obtient 9,4 g de diméthyl-1,1 bis(méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 106°C.

La bis (méthyl-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 (P.F. = 205°C)  
15 peut être préparée selon Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann., 649, 111 (1961).

Exemple 9 -

A une solution de 23 g de bis (méthyl-4 phényl) borinate de butyle dans 125 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne, on ajoute à -10°C et en 35 minutes, 55 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de diméthylamino-3 propylmagnésium dans le tétra-  
20 hydrofuranne (1,58 mole/litre). Le mélange réactionnel est maintenu à cette température pendant 1 heure puis pendant 16 heures à 25°C environ. Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure), le résidu obtenu est repris par 200 cm<sup>3</sup> de chloroforme et hydrolysé par 43 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique N. Après décantation, la couche organique est lavée 2 fois par 200 cm<sup>3</sup> d'eau puis  
25 séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure), le produit brut obtenu est recristallisé dans 10 cm<sup>3</sup> d'isopropanol. On obtient ainsi 7,8 g de diméthyl-1,1 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 106°C.

Le bis (méthyl-4 phényl) borinate de butyle (P.E.<sub>0,2</sub> = 160°C)  
30 peut être obtenu selon HAWTHORNE, J. Am. Chem. Soc., 80, 4295 (1958).

Exemple 10 -

A une solution de 12,7 g de diméthyl-3,3 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 dans 125 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne, on ajoute en 15 minutes et à 25°C, 28,8 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure de diméthylamino-3 propylmagnésium  
35 dans le tétrahydrofuranne (1,58 mole/litre). Après 16 heures à 25°C environ le tétrahydrofuranne est évaporé sous pression réduite (20 mm de mercure). Le résidu obtenu est repris par 125 cm<sup>3</sup> de chloroforme et hydrolysé par 12,2 cm<sup>3</sup>

d'une solution aqueuse à 20 % de chlorure d'ammonium. Après décantation, la couche chloroformique est lavée par 6 fois 100 cm<sup>3</sup> d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est recristallisé dans 10 cm<sup>3</sup> d'isopropanol. On obtient 6,7 g de diméthyl-1,1 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 106°C.

La diméthyl-3,3 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 oxazaborolidine-1,3,2 (fondant à 136°C) peut être préparée selon la méthode de Y. RASIEL et H.K. ZIMMERMAN Jr., Ann. 649, 111 (1961).

10 Exemple 11 -

A une solution de 16 g de bis (chloro-2 phényl) chloroboranne dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne, on ajoute, à 45°C, 33,3 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de diméthylamino-3 propylmagnésium dans le tétrahydrofuranne (1,79 mole/litre). Après 16 heures à une température voisine de 20°C, la solution est concentrée sous pression réduite (20 mm de mercure). Le résidu obtenu est dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme et la solution obtenue est hydrolysée par 70 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 30 % de chlorure d'ammonium. Après décantation, la phase organique est lavée deux fois par 100 cm<sup>3</sup> d'eau au total, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite (20 mm de mercure) est recristallisé dans 20 cm<sup>3</sup> d'éthanol. On obtient ainsi 5 g de diméthyl-1,1 bis (chloro-2 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à 139°C.

16 g de bis (chloro-2 phényl) chloroboranne (P.E.<sub>O,2</sub> = 142°C) peuvent être préparés par action de 17 g de pentachlorure de phosphore sur 24,1 g de bis (chloro-2 phényl) borinate de butyle.

Le bis (chloro-2 phényl) borinate de butyle (P.E.<sub>O,4</sub> = 164°C) peut être préparé selon la méthode de AI-TSE PO, CHIA-HSING PAN et CHENG-HENG KAO, HUA HSUEH HSUEH PAO, 30, 79-82 (1964) ; Chem. Abst., 61, 1884a (1964).

Exemple 12 -

30 A une solution de 9 g de bis (méthyl-4 phényl) chloroboranne dans 100 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne, on ajoute 49 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de dibutylamino-3 propylmagnésium dans le tétrahydrofuranne (0,8 mole/litre). Après 16 heures à une température voisine de 20°C, le tétrahydrofuranne est évaporé sous pression réduite (20 mm de mercure). Le résidu obtenu est repris par 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme puis la solution est hydrolysée par 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 10 % de chlorure d'ammonium. Après décantation la couche organique est lavée par 3 fois 150 cm<sup>3</sup> d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après concentration sous pression réduite

(20 mm de mercure). est solidifié par trituration dans 15 cm<sup>3</sup> de méthanol. Après filtration puis recristallisation dans 135 cm<sup>3</sup> de méthanol, on obtient 2,2 g de dibutyl-1,1 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 fondant à vers 84°C.

- 5 Le bis (méthyl-4 phényl) chloroboranne (P.E.<sub>0,1</sub> = 140°C) peut être préparé selon P.I. PAETZOLD, P.P. HABEDERER et R. MUELLBAUER, J. Organo-métal. Chem., 7, 45-90 (1967).

Exemple 13 -

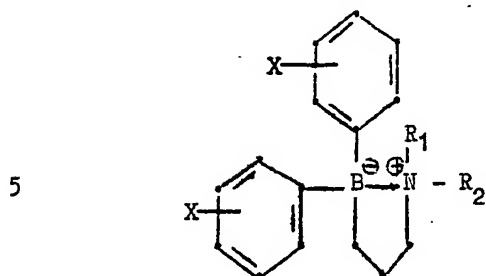
- 10 A une solution de 25 parties de diméthyl-1,1 bis (chloro-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 dans 65 parties d'un mélange en parties égales de toluène et d'acétophénone, on ajoute 10 parties d'un produit de condensation d'octylphénol et d'oxyde d'éthylène à raison de 10 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'octylphénol. La solution obtenue est utilisée, après dilution dans l'eau, à raison de 200 cm<sup>3</sup> de cette solution pour 100 litres d'eau.

15 Exemple 14 -

- 20 A une solution de 25 parties de diméthyl-1,1 bis (méthyl-4 phényl)-2,2 azaborolidine-1,2 dans 65 parties d'un mélange en parties égales de toluène et d'acétophénone, on ajoute 10 parties d'un produit de condensation d'octylphénol et d'oxyde d'éthylène à raison de 10 molécules d'oxyde d'éthylène par molécule d'octylphénol. La solution obtenue est utilisée, après dilution dans l'eau, à raison de 200 cm<sup>3</sup> de cette solution pour 100 litres d'eau.

RE V E N D I C A T I O N

Composition insecticide, acaricide et herbicide caractérisée en ce qu'elle contient comme produit actif un ou plusieurs produits de formule générale :



- dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un radical alcoyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou forment avec l'atome d'azote adjacent un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant éventuellement un second hétéroatome choisi dans le groupe des atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre,
- 10 X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoyle, alcoyloxy ou alcoylthio contenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical trifluorométhyle ou diméthylsulfamoyle et les atomes de carbone du radical triméthylène peuvent être substitués par un ou plusieurs radicaux alcoyles contenant 1 à 4 atomes de carbone, en association avec un ou plusieurs
- 15 diluants ou autres pesticides compatibles pour l'usage en agriculture.